

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平8-512355

(43) 公表日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl.⁶C 0 8 L 27/12
C 0 8 J 3/20
C 0 8 K 3/04
3/16
3/30

識別記号

K J F
C E W

庁内整理番号

9166-4J
9268-4F

F I

C 0 8 L 27/12
C 0 8 J 3/20
C 0 8 K 3/04
3/16
3/30

K J F

C E W Z

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 37 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-504599
(86) (22) 出願日 平成6年(1994)7月6日
(85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)1月16日
(86) 国際出願番号 PCT/US94/07558
(87) 国際公開番号 WO95/02633
(87) 国際公開日 平成7年(1995)1月26日
(31) 優先権主張番号 092, 144
(32) 優先日 1993年7月14日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 グリーン, トウィード オブ デラウェア
インコーポレイテッド
アメリカ合衆国 18890 デラウェア, ウ
ィルミントン, ノース マーケット スト
リート 1100
(72) 発明者 アミン, ハーシャド ビー.
アメリカ合衆国 19486 ペンシルベニア,
ウェスト ポイント, ガーフィールド ア
ベニュー 712
(72) 発明者 アウフダーマーシュ, カール エイ.
アメリカ合衆国 77005 テキサス, ヒュ
ーストン, マーロー 3919
(74) 代理人 弁理士 倉内 基弘 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ペルフルオロエラストマー組成物及び方法

(57) 【要約】

ペルフルオロエラストマー及び非フィブリル化性粒状フルオログラファイトを含み、改善された耐化学薬品性を有するエラストマー組成物が提供される。また、ペルフルオロエラストマーを非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーと混合してエラストマー組成物を形成させ、このエラストマー組成物を非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い温度において加工して、フルオロカーボンポリマーを粒子の形状に保ちながらフルオロカーボンポリマーをペルフルオロエラストマー全体に分散させる、ペルフルオロエラストマーの加工性及び耐化学薬品性を改善する方法も提供される。また、第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するための、耐化学薬品性のシールの製造方法も提供される。

【特許請求の範囲】

1. ペルフルオロエラストマーと $(CF_x)_n$

(ここで、 x は約 0.25 ～ 約 1.20 の範囲であり、 n は少なくとも約 10^3 である)

の組成を有する粒状弗素化グラファイトとの混合物を含む、改善された耐化学薬品性を有するエラストマー組成物。

2. ペルフルオロエラストマーがテトラフルオルエチレンとペルフルオルアルキルビニルエーテルと過弗素化硬化部位モノマーとのターポリマー（前記過弗素化硬化部位モノマーはターポリマーの架橋を可能にする官能基を含む）である、請求の範囲第 1 項記載のエラストマー組成物。

3. 弗素化グラファイトが約 1 ～ 約 50 μ の平均粒径を有する、請求の範囲第 1 項記載のエラストマー組成物。

4. 弗素化グラファイトがエラストマー組成物の約 30 重量%までを占める、請求の範囲第 1 項記載のエラストマー組成物。

5. 弗素化グラファイトがエラストマー組成物の約 5 ～ 約 15 重量%を占める、請求の範囲第 4 項記載のエラス

トマー組成物。

6. 混合物が非フィブリル化性粒状フルオロカーボンポリマーをさらに含む、請求の範囲第 1 項記載のエラストマー組成物。

7. カーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び可塑剤より成る群から選択される添加剤をさらに含む、請求の範囲第 1 項記載のエラストマー組成物。

8. 可塑剤が過弗素化アルキルポリエーテルである、請求の範囲第 7 項記載のエラストマー組成物。

9. 第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するためのシールであって、

ペルフルオロエラストマーと $(CF_x)_n$

(ここで、 x は約 0.25 ～ 約 1.20 の範囲であり、 n は少なくとも約 10^3

である)

の組成を有する粒状弗素化グラファイトとの混合物を含み、流体に対する改善された耐化学薬品性及びシールの表面における低減された摩擦係数を有する前記シール。

10. Oリングの形状で形成された、請求の範囲第9項記載のシール。

11. ペルフルオロエラストマーの耐化学薬品性を改善し且つ強度を高める方法であって、

ペルフルオロエラストマーと非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマー及び $(CF_x)_n$

(ここで、 x は約 $0.25 \sim 1.20$ の範囲であり、 n は少なくとも約 10^3 である)

の組成を有する粒状弗素化グラファイトとを混合してエラストマー組成物を形成させ、

非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い加工温度においてエラストマー組成物を加工して、フルオロカーボンポリマー及び弗素化グラファイトを粒子の形状に保ちながらペルフルオロエラストマー全体にフルオロカーボンポリマー及び弗素化グラファイトを分散させる

ことを含む、前記方法。

12. ペルフルオロエラストマーがテトラフルオルエチレンとペルフルオルアルキルビニルエーテルと過弗素化硬化部位モノマーとのターポリマー（前記過弗素化硬化部位モノマーはターポリマーの架橋を可能にする官能基を含む）である、請求の範囲第11項記載の方法。

13. フルオロカーボンポリマーが、低分子量ポリテトラフルオルエチレンホモポリマー、並びにテトラフルオ

ルエチレンとヘキサフルオロプロピレン及びペルフルオルアルキルビニルエーテルの内の少なくとも1種とのコポリマーより成る群から選択される、請求の範囲第11項記載の方法。

14. 弗素化グラファイトが約1～約50 μ の平均粒径を有する、請求の範囲第11項記載の方法。

15. 弗素化グラファイトがエラストマー組成物の約30重量%までを占める、請求の範囲第11項記載の方法。

16. 弗素化グラファイトがエラストマー組成物の約5～約15重量%を占める、請求の範囲第11項記載の方法。

17. エラストマー組成物をカーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び可塑剤より成る群から選択される添加剤と混合する工程をさらに含む、請求の範囲第11項記載の方法。

18. 可塑剤が過弗素化アルキルポリエーテルである、請求の範囲第17項記載の方法。

19. 加工温度が約180℃未満である、請求の範囲第11項記載の方法。

20. 第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するためのエラストマーシールの耐化学薬品性を高め且つシールの表面における摩擦係数を低減させる方法であって、

ペルフルオロエラストマーと非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマー及び(CF_x)_n

(ここで、Xは約0.25～約1.20の範囲であり、nは少なくとも約10³である)

の組成を有する粒状弗素化グラファイトとを混合してエラストマー組成物を形成させ、

非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い温度においてエラストマー組成物を加工して、フルオロカーボンポリマー及び弗素化グラファイトを粒子の形状に保ちながらエラストマー組成物全体にフルオロカーボンポリマー及び弗素化グラファイトを分散させてエラストマーシールを形成させ、シールが高められた耐化学薬品性及びシールの表面における低減された摩擦係数を有するようにする

ことを含む、前記方法。

21. 第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するためのエラストマーシールの耐化学薬品性を高め

且つシールの表面における摩擦係数を低減させる方法であって、

テトラフルオルエチレンとペルフルオルアルキルビニルエーテルと過弗素硬化部位モノマーとのターポリマー（前記過弗素硬化部位モノマーはターポリマーの架橋を可能にする官能基を含む）から成るペルフルオロエラストマーと非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーとを混合してエラストマー組成物を形成させ、

非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い加工温度においてエラストマー組成物を加工して、フルオロカーボンポリマーを粒子の形状に保ちながらエラストマー組成物全体にフルオロカーボンポリマーを分散させてエラストマーシールを形成させ、シールが高められた耐化学薬品性及びシールの表面における低減された摩擦係数を有するようにすることを含む、前記方法。

23. エラストマー組成物をカーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び可塑剤より成る群から選択される添加剤と混合する工程をさらに含む、請求の範囲第21項記載の方法。

24. シールがOリングの形状で形成される、請求の範囲第21項記載の方法。

25. 加工温度が約180℃未満である、請求の範囲第21項記載の方法。

26. 混合物が非フィブリル化性粒状フルオロカーボンポリマーをさらに含む、請求の範囲第9項記載のシール。

27. フルオロカーボンポリマーが（1）低分子量ポリテトラフルオロエチレンホモポリマー、並びに（2）テトラフルオルエチレンとヘキサフルオルプロピレン及びペルフルオルアルキルビニルエーテルの内の少なくとも1種とのコポリマーより成る群から選択される、請求の範囲第20項記載の方法。

28. ペルフルオロエラストマー及びフルオロカーボン粒状ポリマーを粒状弗素化グラファイトと混合する工程をさらに含む、請求の範囲第21項記載の方法。

29. フルオロカーボンポリマーが(1) 低分子量ポリテトラフルオロエチレンホモポリマー、並びに(2) テトラフルオルエチレンとヘキサフルオルプロピレン及びペルフルオルアルキルビニルエーテルの内の少なくとも1種とのコポリマーより成る群から選択される、請求の範囲第21項記載の方法。

30. エラストマー組成物をカーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び可塑剤より成る群から選択される添加剤と混合する工程をさらに含む、請求の範囲第21項記載の方法。

31. シールがOリングの形状で形成される、請求の範囲第21項記載の方法。

32. 加工温度が約180℃未満である、請求の範囲第21項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

ペルフルオロエラストマー組成物及び方法

発明の分野

この発明は、ペルフルオロエラストマー組成物及びシールの耐化学薬品性の改善に関する。

発明の背景

エラストマーは、レジリエンス並びに耐熱及び耐化学薬品性を必要とする様々な加工及び製造操作に用いることができる。例えば、エラストマーシールは、ポンプハウジング、反応器、ミキサー、コンプレッサーケーシング、弁及びその他の装置のような化学的処理及び石油精製装置に用いることができる。また、エラストマーシールは半導体製造産業において、しばしば攻撃的化学品及び特殊気体の存在下で、用いることもできる。原子力産業において、このようなシールは、優れた信頼性が要求されるチェックバルブ（逆止め弁）及び圧力リリーフバルブに用いることができる。液体クロマトグラフィーのような分析及びプロセス計器用途においては、ごく僅かな汚染すら許されないことがしばしばあり、シールやガスケットは化学品にさらされた時の分解に対して優れた耐性を有していなければならない。また、いくつか具体名を挙げると、航空機及び宇宙産業、化学薬品輸送

産業、並びに塗料及びコーティング操作においても、化学品及び温度に対して耐性のあるエラストマーシールが必要とされる。

かかるシールは、複雑な機械及びプロセス系内に配置させることができるが、破損したシールの交換は経費のかかる困難な仕事である。ほとんどのエラストマーシールの破損は、熱老化及び流体の攻撃によって引き起こされる。ポリマーは、酸化、化学品の攻撃、ポリマー鎖の断裂等によって分解することがある。膨潤は、シールをその保持溝の外まで膨張させ、系において漏れを引き起こすことがある。一般的に、温度が高いほどポリマーに対する化学品の劣化作用が大きくなる。装置のピーク荷重条件によってもたらされる温度を含めた熱老化は、エラストマーを硬く脆いものにし、エラストマーが不規則な表面に合致する能力を

低下させることがある。さらに、酸素の存在は200°Fより高い温度にさらされたある種のエラストマーを劣化させることがあるということが証明されている。

従来技術には、様々な改善された物理的性質を有する様々な変性フルオロエラストマー材料が開示されている。例えば、米国特許第4,387,168号明細書には、低分子量弗素含有エラストマーとフィブリル化ポリテトラフルオルエチレン(PTFE)とを含む、改善された耐化学薬品及び耐候性を有する接着剤組成物が開示されている。好適なエラストマーの例には、弗化ビニリデン

と少なくとも1種の弗素含有エチレン系不飽和モノマー（例えばテトラフルオルエチレン(TFE)、トリフルオルクロルエチレン、トリフルオルエチレン、ヘキサフルオルプロピレン(HFP)、ペンタフルオルプロピレン、ペルフルオル(メチルビニルエーテル)、ペルフルオル(エチルビニルエーテル)又はペルフルオル(プロピルビニルエーテル)）とのコポリマーが包含される。この組成物中には、シリカのような慣用の充填材を添加剤として含有させることができる。

しかしながら、フィブリル化PTFEのようなフィブリル化充填材は加工性、ヒンダリングミリング(hindering milling)、ミキシング、押出及び成形流れに対して有害なので、このフィブリル化充填材の使用は望ましくない。フィブリル化充填材を含むエラストマー組成物から形成された物品は、剛性で、高いモジュラス及びダイスエル値を有することがある。フィブリル化性充填材を含有させた組成物を押出することによって製造された物品は、典型的には、隙間、亀裂等のような劣った表面特徴を有する。プレフォーム断面は通常不均一であり、最終製品中に凸凹な表面をもたらす。シールとして用いられる物品にとっては、シール領域の周辺での漏れを防止するために、平滑な表面特徴が特に重要である。

米国特許第5,057,345号明細書には、(A) 弗素化エチレン-プロピレンコポリマー及び(B) フルオロエラストマーを含むポリマーブレンドが開示されている。こ

のフルオロエラストマーは、TFE、弗化ビニリデン及びHFP繰返し単位を含

む少なくとも1つのエラストマーセグメントと、TFE及びエチレン繰返し単位を含む少なくとも1つの非エラストマーセグメントとを有するブロックコポリマーから成る。これらのブレンドの利点には、高い引張強さ又は伸び、低いモジュラス、高められた可撓性、改善された耐応力亀裂性、応力誘発結晶化及び（又は）光学的透明度が包含される。

米国特許第4,952,630号明細書には、エラストマーやプラスチックと配合することができる、分散法によって製造された、非溶融加工性の粒状コアシェルTFEコポリマーが開示されている。PTFE樹脂は、TFEの繰返し単位と、分散法においてTFEと共重合させることができる少なくとも1種のエチレン系不飽和モノマーの変性用繰返し単位とを含む。好ましいモノマーには、HFP及びペルフルオル（アルキルビニルエーテル）が包含される。モノマーは、コポリマー物品全体、所望ならば例えばコア中及びシェル中に存在させることもできる。TFEコポリマーは、エラストマー又はプラスチック有機樹脂中に組み込むことができる。得られるエラストマーブレンドは、改善された引裂強さ及び耐摩耗性を有する。得られるプラスチックブレンドは、改善された押出特性、速度、耐摩耗性、耐燃性及びより小さい溶融スエルの有する。エラストマーマトリックスは、弗化ビニリデンコポリマーを含む任意のエラストマ

ーであってよく、特にこの弗化ビニリデンコポリマーに限定されない。エラストマー又はプラスチックマトリックスには、補強剤や難燃剤のような充填材を含有させることができる。

米国テキサス州アーリントンのエネルギー・ラバー・グループ (Energy Rubber Group) に対するモーガン (R. Morgan) らの発表「エラストマーのフルオロプラスチック添加剤による補強 (Reinforcement of Elastomers With Fluoroplastic Additives)」 (E. I. du Pont de Nemours & Co.) (1991年1月16日)

(もともとは米国ワシントンDCにおけるアメリカ化学会のゴム部門の会合において1990年10月12日に発表された) には、エラストマーに高分子量TFE/HFPフルオロプラスチック微細粉体 [米国デラウェア州ウィルミントン所在のE. I. du Pont de Nemours & Co.から入手できるTEFLON (登録商標) MP1500

を配合することによって、引裂強さ及び耐摩耗性が改善され、エラストマーの摩擦係数が低減すると開示されている。この微細粉体は、充分な剪断を用いてエラストマー中に配合された時に、短い繊維、リボン又は小板を形成する。

米国特許第4,713,418号明細書には、熱可塑性T F Eコポリマーとフルオロエラストマーとを熱可塑性T F Eコポリマーを溶融させるのに充分に高い温度においてブレンドすることが開示されている。好適なフルオロエラストマーには、T F E 52～79.9モル%とペルフ

ルオル（アルキルビニルエーテル）20～45モル%と架橋部位としての働きをすることができる第三コモノマーとのコポリマーが包含される。ブレンドから形成される物品の強度を改善するために、ブレンドにカーボンブラックを添加することができる。

このような従来技術のフルオロエラストマー材料は、熱及び過酷な化学的環境、例えば、典型的には化学的処理及びその他のハイテクノロジー産業において見出される、熱い芳香族類、油、熱媒液、アミン類、腐蝕性の酸及び水蒸気にさらされた時に劣化することがある。例えば、フルオロエラストマーシールは、メチルエチルケトン（M E K）、ジエチルアミン、アンモニア水、氷酢酸及びその他の試薬からの攻撃に弱い。

当技術分野においては、過酷な化学的環境にさらされた時に劣化に耐え、凍結温度よりも低い温度から450°F以上の温度までの広い温度範囲にわたって劣化したりクリーブを起こしたり流動したりすることなく機能するシールのような物品を形成させるのに用いることができるフルオロエラストマー組成物及びシールであって、カーボンブラック以外の非フィブリル化性充填材によって補強されたものを製造する方法が、以前から必要であると感じられていた。かかる組成物及びシールは、広範な温度にわたって優れた耐化学薬品性とエラストマーのシール能力とを組合せて有するのが好ましい。

発明の概要

簡潔に言うと、本発明の一つの局面は、ペルフルオロエラストマーと非フィブ

、リル化性粒状弗素化グラファイトとの混合物（ブレンド）を含み、改善された耐化学薬品性を有するエラストマー組成物にある。

本発明のさらに別の局面は、第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するための前記エラストマー組成物から製造されたシールであって、流体に対する改善された耐化学薬品性と、前記シールの表面における低減された摩擦係数とを有する前記シールにある。

本発明の別の局面は、ペルフルオロエラストマーの耐化学薬品性及び加工性を改善するための方法にある。ペルフルオロエラストマーは、非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーと混合されて、エラストマー組成物を形成する。このエラストマー組成物は、フルオロカーボンポリマーを粒子の形状に保ちながらエラストマー組成物全体にフルオロカーボンポリマーを分散させるために、非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い温度において加工される。

本発明のさらに別の局面は、ペルフルオロエラストマーと非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーとから製造されたエラストマーシールの耐化学薬品性を高め且つシールの表面における摩擦係数を低減させるための方法にある。

図面の簡単な説明

前記の概要及び後記の好ましい実施態様の詳細な説明は、添付した図面と関連して読めばもっとよく理解されるだろう。本発明を例示する目的で、現時点における好ましいいくつかの実施態様を図面に示すが、しかし本発明は開示された特定の配列及び手段に限定されないということを理解されたい。

図1は、本発明の方法に従って製造されたOリングシールのブレイクアウェイ (breakaway) 摩擦及び動摩擦値を測定するために用いたブレイクアウェイ摩擦及び動摩擦試験装置の概略図である。

図2は、図1の試験装置の一部の拡大詳細断面図である。

図3は、本発明の方法に従って製造されたOリングシールの動摩擦値のグラフである。

図4は、本発明の方法に従って製造されたOリングシールのブレイクアウェイ

摩擦値のグラフである。

好ましい実施態様の詳細な説明

次に、本発明の組成物をエラストマーシールとしてのその使用と関連して一般的に議論する。しかしながら、本発明の組成物はエラストマーシールとしての使用にのみ限定されるものではなく、改善された耐化学薬品性が望まれるその他の物品又は用途、例えばコーティング、積層体、ガスケット、管材料、成形物品等にも有用である。

る。

本発明が特に対象としているシールには、例えば、弁帽と弁体、2個のフランジの間のガスケット、及び回転軸と固定ハウジングのような第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するためのものが包含される。第一の部材及び第二の部材のさらなる議論は本発明を理解するために必要ではないと思われるので、省略する。

シールは、Oリングの形状で形成させるのが好ましいが、Vリング、Uカップ、ガスケット、弁座、管、「ダウンホール」パッキング素材、又はその他のシール用部品（注文設計のものを含む）の形状で形成させることもできる。当業者ならばシールを任意の所望の形状で形成させることができるということを理解するだろう。

シールは典型的には、第一の部材と第二の部材との間の気体、液体又はそれらの組合せのような流体の漏れを防止することが予定される。かかる流体には、例えば、空気、窒素、アルゴン、アセチレンガス、アンモニアガス、溶鉱炉ガス、塩素ガス、コークス炉ガス、シアンガス、塩化水素ガス、水素ガス、水銀蒸気、硝酸蒸気、酸素、オゾン及び挙げ切れないほど多くのその他の気体のような気体が包含される。液体の例には、無機酸及び有機酸、アルカリ、ケトン、エステル、アルデヒド、アルコール、燃料のようなほとんど全ての化学薬品、水蒸気及び熱水が包含される。

過弗素化流体及びアルカリ金属のようないくつかの例

外を除いて、ペルフルオロエラストマーは一般的にほとんど全ての化学薬品に対して耐性がある。ペルフルオロエラストマーシールは、例えば強酸のポンプ輸送並びに化学プラント及び油田におけるその他のプロセス処理装置において遭遇するもののような過酷な化学的環境において用いることができる。当業者ならば、様々な温度範囲において存在する液体の形及び気体の形の両方の多くのその他の流体に対するペルフルオロエラストマー組成物及び物品の耐化学薬品性を本発明の方法によって改善することができるということを理解するだろう。

本明細書においてペルフルオロエラストマーとは、水素置換基が実質的にない1種以上の過弗素化モノマーの非晶質ポリマーと定義される。本発明の組成物、シール及び方法において用いるための好ましいペルフルオロエラストマーは、テトラフルオルエチレンとペルフルオルアルキルビニルエーテルといくつかの過弗素化硬化部位モノマーの1種とのターポリマーである。硬化部位モノマーは、ターポリマーの架橋を可能にする官能基を有するものである。好ましいペルフルオロエラストマーは、約 -20°F ～約 450°F の範囲の温度においてその構造完全性を維持できるものである。

好ましいペルフルオロエラストマーは、米国ペンシルベニア州カルプスビル所在の Greene, Tweed & Co., Inc. から商品として入手できる CHEMRAZ (登録商標) である。化学的組成の点で CHEMRAZ に類似したその他の好

ましいペルフルオロエラストマーには、E. I. du Pont de Nemours から商品として入手できる KALREZ (登録商標)、ドイツ国の Freudenberg から入手できる SIMRIZ (登録商標) 及び大阪府のダイキン工業から入手できる DAIEL-PERFLUOR (登録商標) が包含される。

従来技術のエラストマー材料から製造されたシールは、フルオロエラストマー材料から製造されたものでさえ、メチルエチルケトン (MEK)、ジエチルアミン、アンモニア水、氷酢酸、アクリル酸メチル、テトラヒドロフラン、トルエン及びメチルアルコールのような薬品からの攻撃に弱い。対照的に、ペルフルオロエラストマーは、標準的な化学的処理条件下でこれらの薬品及びその他の多くの薬品による攻撃によって損なわれない。従って、ペルフルオロエラストマーを使

用することによって、従来技術のシールについて従来許容できなかった条件下で長期間にわたって攻撃的な環境中でシールを用いることが可能になる。

しかしながら、ペルフルオロエラストマーのみから形成されたシール以上に耐化学薬品性、圧縮永久歪み、シール力維持、レジリエンス及び摩擦係数が改善されたペルフルオロエラストマーシールを得ることが望ましい。これらの性質及びその他の性質を改善するためには、本発明に従えば、ペルフルオロエラストマーを非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーと混合してエラストマー組成物を形成させ、フルオロカーボンポリマーを

粒子の形状でしかしエラストマー組成物中に実質的に均一にブレンドされた状態に保つために、前記エラストマー組成物を非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い温度において加工する。本発明に従って形成されるエラストマー組成物及びシールは、慣用の充填材を用いた典型的な従来技術のペルフルオロエラストマー組成物と比較して、より低いダイスエールを示し、フィブリル化に耐え且つ改善された耐化学薬品性を提供する。

非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーは、典型的な加工条件下において粒子の形状に留まってフィブリル化しないものであれば任意のフルオロカーボンポリマーであってよく、例えば(1) du Pont 社から商品として入手できる TEFLON MP1100 のような低分子量（即ち分子量約 50,000～約 500,000）ポリテトラフルオルエチレン（PTFE）ホモポリマー、(2) TFE と (a) TEFLON PA 又は TEFLON FEP（それぞれ du Pont から商品として入手できる）のようなヘキサフルオルプロピレン及び (b) TEFLON PFA（これもまた du Pont から商品として入手できる）又はペルフルオルメチルビニルエーテル（米国フロリダ州所在の Peninsular Chemical Research から商品として入手できる）のようなペルフルオルアルキルビニルエーテルの内の少なくとも 1 種とのコポリマー、並びに (3) 弗素化グラファイトのいずれであってもよい。

弗素化グラファイトは、弗素ガスの存在下でグラファイトを加熱することによって製造することができる。弗素ガスがグラファイトに化学的に結合して、(C

$\cdot F_x)_n$ (ここで、 x は約 $0.25 \sim$ 約 1.20 の範囲であり、 n は少なくとも約 10^3 である) の組成を有する物質を生成する。

現時点において好ましいものとして、フルオロカーボンポリマーは、(1) TFE と HFP 若しくはペルフルオルアルキルビニルエーテルの少なくとも1種とのコポリマー及び(又は) (2) x が約 $0.9 \sim$ 約 1.0 である弗素化グラファイトの混合物である。

フルオロカーボンポリマーは、エラストマー組成物の約 30 重量%まで、より好ましくはエラストマー組成物の約 $5 \sim$ 約 15 重量%の範囲を占める。フルオロカーボンポリマーは一般的に、約 $1 \sim$ 約 50μ の平均粒径を有する。当業者ならば、フルオロカーボンの好適な平均粒径の選択は選択したフルオロカーボンポリマーの種類並びに温度及び圧力のような加工条件のような変数に依存するということを理解するだろう。

エラストマー組成物にはまた、カーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び(又は)可塑剤のような1種以上の添加剤を含有させることもできる。本発明のエラストマー組成物に有用な可塑剤の例には、du Pont から商品として入手できる KRYTOX (登録商標) 又はダイキンから商品

として入手できる DEMNUM (登録商標) のような過弗素化アルキルエーテルがある。

エラストマー組成物は、ペルフルオロエラストマーを1種以上の非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマー及び任意の所望の添加剤と混合又はブレンドすることによって製造される。例えば、米国ニュージャージー州ハッケンサック所在の C. W. Brabender Instruments, Inc. から商品として入手できるもののような密閉式ミキサー又は米国ニューヨーク州ファーマーグデイル所在の Morijama から商品として入手できるもののようなその他の密閉式ミキサーを用いて、ペルフルオロエラストマー、フルオロカーボンポリマー及び任意の所望の添加剤をブレンドすることができる。しかしながら、フルオロカーボン粒状ポリマーを粒子の形状に保ち、ペルフルオロエラストマーの時期尚早の架橋を防止し且つ適切な

流動特性を維持するためには、フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い温度においてフルオロカーボン粒状ポリマーとペルフルオロエラストマーとを混合しなければならない。

硬化剤は、その他の全ての所望の成分がブレンドされてから、そのブレンドに添加される。好適な硬化剤の例には、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンのような有機過酸化物、及びイソシアヌル酸トリアリルのようなカップリング剤がある。

エラストマー組成物は、フルオロカーボンポリマーを

粒子の形状に保ちながらエラストマー組成物全体にフルオロカーボンポリマーを分散させるために、非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い温度において加工される。例えば、TEFLON PA の溶融温度は約180～250℃であり、従ってこのフルオロカーボンポリマーを含有するエラストマー組成物を加工する温度は、フルオロカーボンポリマーの溶融を防止するために、約180℃より低くするべきである。

次いでエラストマー組成物から圧縮成形、射出成形、押出等のような様々な加工方法によってシールを形成させることができる。硬化の前の加工方法もまた、フルオロカーボンポリマーの溶融温度よりも低い温度、好ましくは約180℃より低い温度において実施すべきである。本発明の方法に従って形成されたシールは、ペルフルオロエラストマー単独から製造されたシールと比較して改善された耐化学薬品性を有する。また、本発明の方法に従って製造されたシールの表面は、カーボンブラックのような典型的な従来技術の充填材を含有させた慣用のシールよりも低い摩擦係数を有する。

本発明の方法に従って製造するエラストマー組成物及びシールの例を下記の例1～3に挙げるが、下記の例は、制限するものではない。

例 1

本発明の方法に従って、ペルフルオロエラストマーCHEMRAZ 100部に、TEFLON PA、TEFLON FEP、MP1100、及び米国オクラホマ州所在の Ozark Mahoning か

ら商品として入手できるxの値約0.9～約1.0の範囲を有するフルオログラフ
ァイトを様々な量で、温度約140～160℃においてブレンドすることによっ
て、エラストマー性組成物を製造した。サンプル6は、カーボンブラック14部
を充填した対照サンプルである。各々のサンプルについて使用した硬化剤は2,
5-ジメチル-2,5-ジ- (t-ブチルペルオキシ) ヘキサンであり、カップ
リング剤はイソシアヌル酸トリアリルであった。サンプル1～5の各々に加えた
フルオロカーボンポリマーの量を表Iに挙げる。

組成物を密閉式ミキサーにおいて混合し、押出してプレフォームを形成させ、
標準的な工業的実施方法に従ってフルオロカーボン粒状ポリマー成分の融解温度
より低い温度で圧縮成形して、#214 Oリングを形成させた。各々のOリン
グを約320°F (160℃) において6分間プレス硬化させた後に、窒素雰囲気
中で約356°F (180℃) において4時間後硬化させた。引張強さ、伸び
パーセント、100%及び50%モジュラス

(前述した試験の各々は、ASTM法D-1414に従って行なった)、ジュロ
メーター「M」、比重及び圧縮永久歪 (ASTM法D-1414、#214 O
リング) のような種々の物理的試験を、各々のサンプルに関して行ない、それら
の結果を表Iに挙げる。

圧縮永久歪、或は圧縮の永久変形とは、エラストマー性材料が変形されたまま
で、変形用圧縮荷重を取り去った後にその元の形状に戻らない性質を言う。圧
縮永久歪値は、材料が回復することができない元の撓みの百分率として表わす。
例えば、圧縮永久歪値0%は、材料が元の形状に完全に戻ることを示す。逆に、
圧縮永久歪値100%は、材料が、加えられた変形から全く回復しないことを示
す。圧縮永久歪値30%は、元の変形の70%が回復されたことを意味する。一
般的に、圧縮永久歪値が大きければ大きいほどシール漏れ速度がより大きいとい
うことになる。シール漏れの量は、シール変形度、システム圧力、流体粘度及び
温度極限のような種々の要因に依存する。

ペルフルオロエラストマーCHEMRAZ 及びカーボンブラック14部から形成され
た充実Oリングは、約400°F (204℃) において約70時間を越えて圧縮

永久歪値30%を有する(ASTM法D-1414、#214 Oリング)。TEFLON PA 12部にペルフルオロエラストマーCHEMRAZ 100部をブレンドさせて含有するサンプル1のOリングの圧縮永久歪値は、たった26%であ

る。本発明の方法に従って形成させたシールは、典型的には、代表的な従来技術の不活性充填材を有するペルフルオロエラストマーCHEMRAZの圧縮永久歪値に匹敵し得る又はそれらより小さい圧縮永久歪値を有する。

表Iに示す通りに、本発明の種々のフルオロカーボン充填材を含有するサンプル番号1～5についての100%及び50%モジュラス値並びにジュロメーター「M」(Duro「M」)値は、カーボンブラックを含有するサンプル番号6のそれらに匹敵し得る。

サンプル1～6のOリングに、ASTM法D-471に従う浸漬試験を、浸食性の強い(harsh)化学薬品を使用して室温において70時間施した。表IIは、サンプルOリングの93%硫酸の水溶液への浸漬試験の結果を提示する。表IIIは、サンプルOリングの発煙硝酸への浸漬試験の結果を提示する。表IVは、サンプルOリングのペルフルオルトリブチルアミンへの浸漬試験の結果を提示する。サンプル1～5にフルオロカーボン粒状ポリマーの種々の組合せを充填し、サンプル6は、カーボンブラックを充填した対照サンプルである。

表II、III及びIVに示す通りに、カーボンブラック充填材を含有する対照(サンプル6)は、これらの浸食性の強い化学薬品により、引張強さ、伸び、体積膨潤度、及び硬度に関し、フルオロカーボン粒状ポリマーを充填したサンプルのいずれよりも一層ひどく影響を受ける。従って、本発明に従って形成させたペルフルオロエラス

トマー性組成物及び製品は、カーボンブラックのような慣用の充填材を含有するペルフルオロエラストマーに比べて向上した耐化学薬品性を有する。

表 I

| サンプル 番号 | ペルフルオロエラストマー-100部当りの部 | | | | | 引張強さ p.s.i. (Kg/cm ²) | 伸び 百分率 | 100% モジュラス | 50% モジュラス | DURO "N" | 比重 | 圧縮永久歪 百分率 |
|------------|-----------------------|---------------------------|----------------------------|---------------|------------|---|-----------|---------------|--------------|-------------|-------|--------------|
| | カーボ ブラック | TEFLON [®] PA | TEFLON [®] FEP | フルオロラ フアイト | MP 1100 | | | | | | | |
| 1 | - | 12 | - | - | - | 1100 (77.4) | 135 | 700 | 350 | 70 | 1.987 | 26 |
| 2 | - | - | 12 | - | - | 1000 (70.3) | 125 | 700 | 300 | 69 | 1.975 | 36 |
| 3 | - | 6 | - | 6 | - | 1100 (77.4) | 115 | 900 | 350 | 71 | 1.981 | 34 |
| 4 | - | - | 6 | 6 | - | 1100 (77.4) | 110 | 1000 | 400 | 71 | 1.989 | 32 |
| 5 | - | - | - | 6 | 6 | 1050 (73.8) | 120 | 850 | 350 | 71 | 1.991 | 34 |
| 6 対照 | 14 | - | - | - | - | 1400 (98.5) | 120 | 1050 | 400 | 71 | 1.950 | 30 |

表 II

93% 硫酸に浸漬したサンプル

| サンプル 番号 | 引張強さ p.s.i. (kg/cm ²) | 引張強さの バレット 変化 | 伸び 百分率 | 伸び バレット 変化 | DURO™ の 変化 | 容積の バレット 変化 |
|------------|--------------------------------------|------------------|--------|---------------|---------------|----------------|
| 1 | 1250 (87.9) | +14 | 150 | +11 | -1 | +0.09 |
| 2 | 1400 (98.5) | +40 | 155 | +24 | -1 | +0.12 |
| 3 | 1500 (105) | +27 | 155 | +35 | 0 | +0.07 |
| 4 | 1500 (105) | +27 | 145 | +32 | 0 | -0.04 |
| 5 | 1250 (87.9) | +19 | 125 | + 4 | 0 | +0.04 |
| 6 対照 | 1200 (84.4) | -14 | 105 | -13 | -2 | +0.91 |

表 III

発煙硝酸に浸漬したサンプル

| サンプル 番号 | 引張強さ p.s.i. (Kg/cm ²) | 引張強さの パーセント 変化 | 伸び 百分率 | 伸びの パーセント 変化 | DURO™M [®] の変化 | 容積のパーセント 変化 |
|------------|--------------------------------------|-------------------|--------|-----------------|----------------------------|----------------|
| 1 | 1300 (91.4) | +18 | 155 | +15 | -1 | +1.49 |
| 2 | 1400 (98.5) | +40 | 160 | +28 | -1 | +1.49 |
| 3 | 1350 (94.9) | +23 | 145 | +26 | 0 | +1.32 |
| 4 | 1250 (87.9) | +14 | 135 | +23 | 0 | +1.32 |
| 5 | 1100 (77.4) | 5 | 120 | 0 | -2 | +1.41 |
| 6 対照 | 1050 (73.8) | -25 | 95 | -21 | 0 | +5.33 |

| 表 IV | | | | | | | |
|-------------------------|--|-------------------|--------|----------------|----------------------------|----------------|--|
| ペルフルオロトリブチルアミンに浸漬したサンプル | | | | | | | |
| サンプル 番号 | 引張強さ p. s. i. (kg/cm ²) | 引張強さの パーセント 変化 | 伸び 百分率 | 伸び パーセント 変化 | DURO™M [™] の変化 | 容積のパーセント 変化 | |
| 1 | 450 (32) | -59 | 105 | -22 | -10 | +54.20 | |
| 2 | 400 (28) | -60 | 100 | -20 | -9 | +54.83 | |
| 3 | 500 (35) | -55 | 90 | -22 | -13 | +49.99 | |
| 4 | 650 (46) | -41 | 110 | 0 | -10 | +48.20 | |
| 5 | 500 (35) | -52 | 100 | -17 | -11 | +50.96 | |
| 6 対照 | 400 (28) | -71 | 60 | -50 | -6 | +43.80 | |

例 2

本発明の方法に従って、ペルフルオロエラストマーCHEMRAZ 100部に、TEFLON PA、シリカ（米国ペンシルバニア州チェスター所在のDegussa Corporationから商品として入手できるR-972）、xの値約0.9～約1.0の範囲を有するフルオログラファイト（Ozark Mahoningから商品として入手できる）及び二酸化チタン（du Pont から商品として入手できる）を様々な量で、温度約140～160℃においてブレンドすることによって、エラストマー性組成物を製造した（サンプルA～C）。サンプルDは、カーボンブラック14部を充填した対照サンプルである。各々のサンプルについて使用した硬化剤は、2,5-ジメチル-2,5-ジ-（t-ブチルペルオキシ）ヘキサンであり、カップリング剤はイソ

シアヌル酸トリアリルであった。サンプルA～Cの各々に加えたフルオロカーボンポリマー及びその他の充填材の量を表Vに挙げる。

組成物を、上記の例1に記載するのと同じようにして混合しかつ標準的な工業的实施方法に従って圧縮成形して#214 Oリングを形成させた。各々のOリングを、上記の例1に記載するのと同じようにしてプレス硬化させた後に、4時間後硬化させた。種々の物理的試験を、各々のサンプルに関して行ない、それらの結果を表Vに挙げる。

サンプルA～DのOリングに、ASTM法D-471

に従う浸漬試験を、浸食性の強い化学薬剤を使用して30日間施した。ヒドラジン及びn-メチルピロリドンを使用した浸漬試験を、室温で行なった。表VIは、サンプルOリングのスチームへの浸漬試験の結果を提示する。表VIIは、サンプルOリングのヒドラジンへの浸漬試験の結果を提示する。表VIIIは、サンプルOリングのn-メチルピロリドンへの浸漬試験の結果を提示する。

表VI、VII及びVIIIに示す通りに、対照（サンプルD）は、これらの浸食性の強い化学薬品により引張強さ、伸び、体積膨潤度、及び硬度に関し、フルオロカーボン粒状ポリマーを充填したサンプルのいずれよりも全体的に一層ひどく影響を受ける。従って、本発明に従って形成させたペルフルオロエラストマー性組成物及び製品は、カーボンブラックのような慣用の充填材を含有するペルフルオロエラストマーに比べて向上した耐化学薬品性を有する。

表 V

| サンプル 番号 | ポリテトラフルオロ-100部当り部 | | | | | 引張強さ p.s.i. (kg/cm ²) | 伸び 百分率 | 100% モジュラス | 50% モジュラス | DURO "M" | 比重 |
|------------|-------------------|---------------|-----|-------------|------------|---|-----------|---------------|--------------|-------------|-------|
| | カーボン ブラック | TEFLON® PA | シリカ | フッ素 ワایت | 二酸化 チタン | | | | | | |
| A | - | 6 | 3 | 6 | 1 | 1360(95.6) | 190 | 560 | 150 | 70 | 1.957 |
| B | - | 5 | 2 | 5 | - | 1350(94.9) | 170 | 680 | 180 | 70 | 1.930 |
| C | - | 10 | 5 | - | - | 1230(86.5) | 180 | 450 | 140 | 70 | 1.946 |
| D | 14 | - | - | - | - | 1500(105) | 140 | 790 | 210 | 75 | 1.904 |

表 VI

スチームに浸漬したサンプル(30日)

| サンプル 番号 | 引張強さ p.s.i. (Kg/cm ²) | 引張強さの パーセント 変化 | 伸び 百分率 | 伸びの パーセント 変化 | DURO "M" | DURO "M" の 変化 | 容積のパーセント 変化 |
|------------|--------------------------------------|-------------------|--------|-----------------|-------------|------------------|----------------|
| A | 1400 (98.5) | +3 | 165 | -13 | 69 | -1 | +0.4 |
| B | 1430 (101) | +6 | 145 | -15 | 71 | +2 | +0.6 |
| C | 1230 (86.5) | 0 | 165 | -9 | 72 | +3 | +0.7 |
| D | 1640 (115) | +9 | 120 | -15 | 78 | +4 | -0.6 |

表 VII

ヒドラジンに浸漬したサンプル (30日)

| サンプル 番号 | 引張強さ p.s.i. (kg/cm ²) | 引張強さの パーセント 変化 | 伸び 百分率 | 伸びの パーセント 変化 | DURO "M" | DURO "M" の変化 | 容積のパーセント 変化 |
|------------|--------------------------------------|-------------------|--------|-----------------|-------------|-----------------|----------------|
| A | 1350(91.4) | - 1 | 160 | -16 | 69 | -1 | +0.2 |
| B | 1400(98.5) | + 4 | 155 | - 9 | 71 | +2 | +0.4 |
| C | 1270(89.3) | + 3 | 165 | - 8 | 72 | +3 | +0.8 |
| D | 1700(120) | +13 | 125 | -11 | 79 | +5 | 0 |

表 VIII

N-メチルピロリドンに浸漬したサンプル (30日)

| サンプル 番号 | 引張強さ p.s.i. (kg/cm ²) | 引張強さの パーセント 変化 | 伸び 百分率 | 伸びの パーセント 変化 | DURO "M" | DURO "M" の変化 | 容積のパーセント 変化 |
|------------|--------------------------------------|-------------------|--------|-----------------|-------------|-----------------|----------------|
| A | 1240(87.2) | - 9 | 150 | -21 | 69 | -1 | 0 |
| B | 1240(87.2) | - 8 | 135 | -21 | 71 | +2 | +0.7 |
| C | 1290(90.7) | + 5 | 175 | - 3 | 72 | +3 | +0.3 |
| D | 1640(115) | + 9 | 125 | -11 | 78 | +4 | +0.5 |

例 3

本発明の方法に従って、ペルフルオロエラストマーCHEMRAZ 100部に、TEFLON PA 及びxの値約0.9～約1.0の範囲を有するフルオログラファイト (Ozark Mahoningから商品として入手できる) を様々な量で、温度約140～160℃においてブレンドすることによって、エラストマー性組成物を製造した。これらのサンプルB B及びC Cの各々に加えたフルオロカーボンポリマーの量を表IXに挙げる。

本発明の組成物を、上記の例1に記載するのと同じようにして混合しかつ標準

的な工業的実施方法に従って圧縮成形して# 2 1 4 Oリングを形成させた。各々のOリングを、上記の例1に記載するのと同じようにしてプレス硬化させた後に、4時間後硬化させた。これらのOリングを、du Pont から得られるKalrez (登録商標) (No. 4079) から形成された商品として入手できるOリング (サンプルAA) と比べた。

| 表 IX | | | | | | | |
|------------|----------------------|---------------------------|---------------|--|--------------|-------------------|----------------|
| サンプル 番号 | ペルフルオ エラストマー | ペルフルオエラストマー 100部当りの部 | | 0 p.s.i. (0Kg/cm ²) における摩擦力lbs (Kg) | | | |
| | | TEFLON PA [®] | フルオ グラフィット | 動 | | ブレークアウェイ | |
| | | | | 湿潤 | 乾燥 | 湿潤 | 乾燥 |
| AA | KALREZ [®] | - | - | 4.3 (2.0) | 6.2 (2.8) | 17.8 (8.07) | 38.4 (17.4) |
| BB | CHEMRAZ [®] | 5 | 5 | 3.7 (1.7) | 5.5 (2.5) | 16.2 (7.85) | 34.6 (15.7) |
| CC | CHEMRAZ [®] | 6 | 6 | 3.1 (1.4) | 4.3 (2.0) | 14/6 (6.4/2.7) | 28.9 (13.1) |

各々のOリングを、ブレークアウェイ及び動摩擦値、すなわち摩擦抵抗を湿潤及び乾燥条件下で求めるために試験した。一般的に、ブレークアウェイ及び動摩擦値が小さいシールはブレークアウェイ及び動摩擦値が大きいシールに比べて摩擦耗するのが遅く且つ使用において一層長く持続するので、ブレークアウェイ及び動摩擦値が小さいシールが望ましい。

各々のOリングを、図1に示す全体を10で示す摩擦装置を使用して試験した。乾燥摩擦試験については、各々のシールを清浄な標準的グラウンド12内に設置した。設置又は試験のいずれかの間、いずれのタイプの注油も行なわなかった。図2は図1の一部を拡大した詳細な断面図であり、シールを試験するための棒材16とグラウンド12との間に位置させたシール14を示す。装置10の棒材16は、直径0.998インチ(2.53cm)及び8~12R、仕上げを有する硬質クロムであった。グラウンドは、直径1.242インチ(3.155cm)及び長さ

・0.170インチ(0.432m)を有していた。

試験圧力は、0 p s i (0 k g / c m²)であった。棒材を、1回の試験につき速度6インチ/秒(15 c m / 秒)及びストローク長さ6インチ(15 c m)で30サイクルの間サイクルさせた。各々のOリングについて動摩擦力値を求めるために、棒材を静的条件下に4時間保った。湿潤試験については、棒材及びグランドの両方に、試験する前に、Mil-H-5606油を注油した。次いで、

湿潤試験を上述した乾燥試験と同じようにして行なった。

各々のOリングについての動摩擦及びブレークアウェイ摩擦力値を、慣用の力トランスジューサー及び図1において「C R T」として表示するコンピューター処理されるデータ収集系を使用して記録した。各々のOリングについての動摩擦及びブレークアウェイ摩擦力値を、表IXに挙げる。データ記録系の詳細については、当業者が本発明を理解するのに必要なものではないから、それ以上の詳細については、省くことにする。

表IX及び図3に示す通りに、サンプルB B及びC CのOリング(これらの各々は、本発明の方法に従って製造した)についての湿潤及び乾燥の両方の条件下での動摩擦力値は、Kalrez Oリング(サンプルA A)についての動摩擦力値に比べて小さい。同様に、表IX及び図4に示す通りに、サンプルB B及びC CのOリング(これらの各々は、本発明の方法に従って製造した)についての湿潤及び乾燥の両方の条件下でのブレークアウェイ摩擦力値は、Kalrez Oリング(サンプルA A)についてのブレークアウェイ摩擦力値に比べて小さい。従って、本方法に従って形成されたOリングについての動摩擦及びブレークアウェイ摩擦力値は、共に、非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーを有しない Kalrez から形成されたOリングについての動摩擦及びブレークアウェイ摩擦力値に比べて小さく、従って、摩耗を受けにく

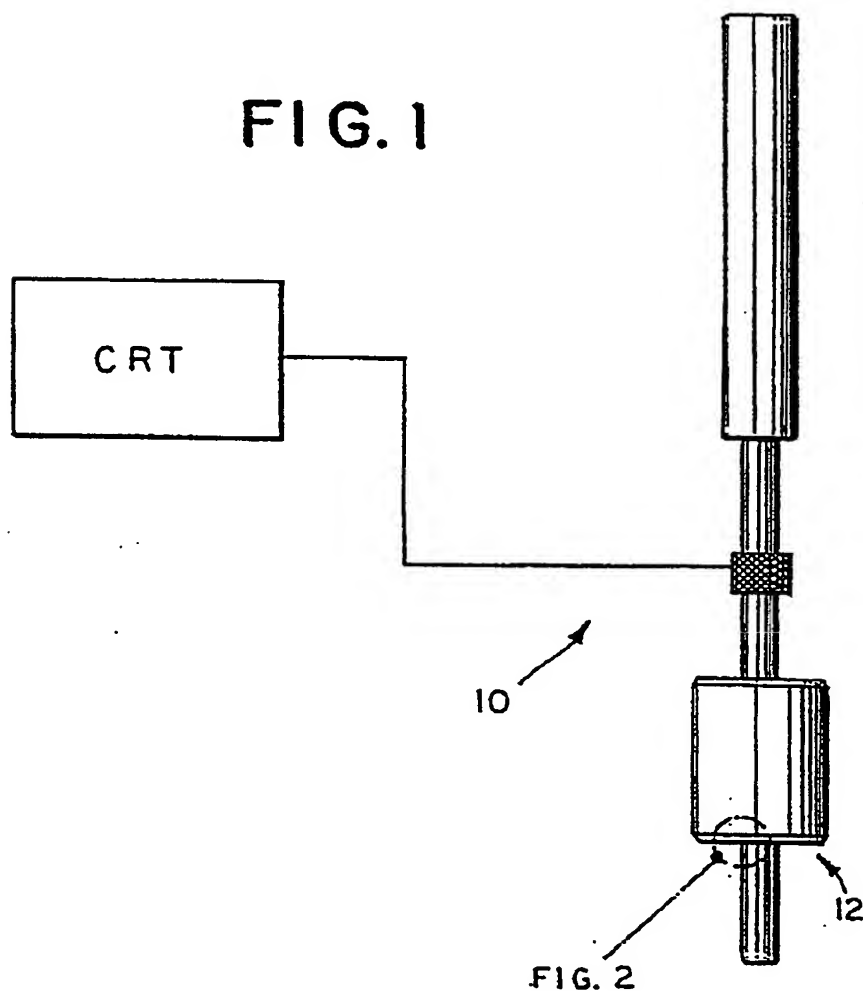
い。

多数の動的シーリング用途において、トルク始動が小さいこと、運転摩擦が小さいこと及び摩耗の減少は、シール性能を評価する際の重要な考慮すべき事項で

ある。本発明に従って製造されるペルフルオロエラストマー生成物は、これらの充填材を有する及び有しない組成物の摩擦係数を詳しく述べる表Vに示す通りのこれらの向上をもたらす。

当業者ならば、上記の実施態様に、広い発明の概念から逸脱しないで変更をなし得ることを認めるものと思う。従って、本発明は、開示する特定の実施態様に限定されるものでなく、請求の範囲に記載する通りの本発明の精神及び範囲内の変更態様を含む意図であることは理解される。

【図1】



【図2】

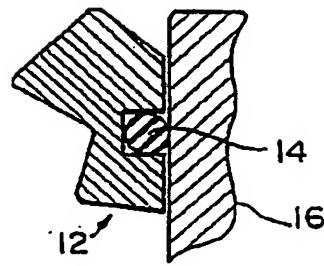


FIG. 2

拡大した詳細

【図3】

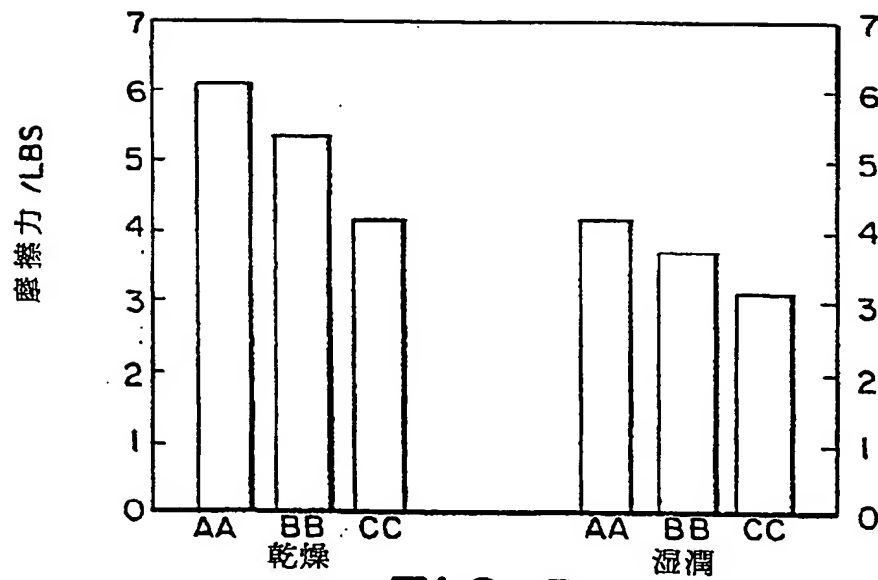


FIG. 3

【図4】

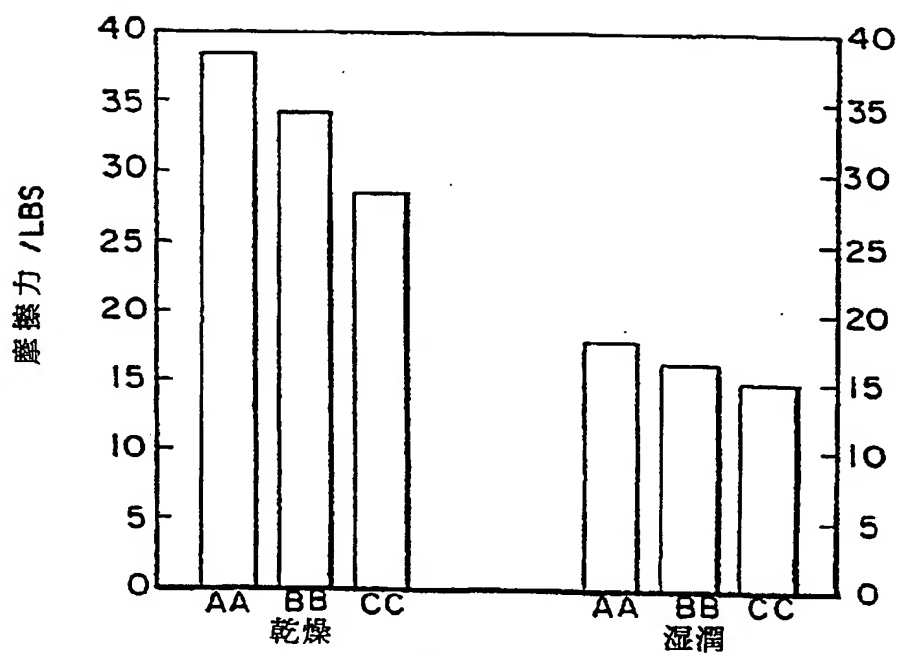


FIG. 4

【手続補正書】

【提出日】 1996年6月7日

【補正内容】

請求の範囲

1. ペルフルオロエラストマーと $(CF_x)_n$

(ここで、 x は約 $0.25 \sim 1.20$ の範囲であり、 n は少なくとも約 10^3 である)

の組成を有する粒状弗素化グラファイトと非フィブリル化性粒状フルオロカーボンポリマーとの混合物を含む、改善された耐化学薬品性を有するエラストマー組成物。

2. ペルフルオロエラストマーがテトラフルオルエチレンとペルフルオルアルキルビニルエーテルと過弗素化硬化部位モノマーとのターポリマー（前記過弗素化硬化部位モノマーはターポリマーの架橋を可能にする官能基を含む）である、請求の範囲第1項記載のエラストマー組成物。

3. カーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び可塑剤より成る群から選択される添加剤をさらに含む、請求の範囲第1項記載のエラストマー組成物。

4. 可塑剤が過弗素化アルキルポリエーテルである、請求の範囲第3項記載のエラストマー組成物。

5. フルオロカーボンポリマーが (1) 低分子量ポリテ

トラフルオロエチレンホモポリマー、並びに (2) テトラフルオルエチレンとヘキサフルオルプロピレン及びペルフルオルアルキルビニルエーテルの内の少なくとも1種とのコポリマーより成る群から選択される、請求の範囲第1項記載のエラストマー組成物。

6. 第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するためのシールであって、

ペルフルオロエラストマーと $(CF_x)_n$

(ここで、 x は約 $0.25 \sim 1.20$ の範囲であり、 n は少なくとも約 10^3

である)

の組成を有する粒状弗素化グラファイトと非フィブリル化性粒状フルオロカーボンポリマーとの混合物を含み、流体に対する改善された耐化学薬品性及びシールの表面における低減された摩擦係数を有する前記シール。

7. Oリングの形状で形成された、請求の範囲第6項記載のシール。

8. 第一の部材と第二の部材との間の流体の漏れを防止するためのエラストマーシールの耐化学薬品性を高め且つシールの表面における摩擦係数を低減させる方法であって、

テトラフルオルエチレンとペルフルオルアルキルビニルエーテルと過弗素化硬化部位モノマーとのターポリマ

ー（前記過弗素化硬化部位モノマーはターポリマーの架橋を可能にする官能基を含む）から成るペルフルオロエラストマーと非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーとを混合してエラストマー組成物を形成させ、

非フィブリル化性フルオロカーボン粒状ポリマーの溶融温度よりも低い加工温度においてエラストマー組成物を加工して、フルオロカーボンポリマーを粒子の形状に保ちながらエラストマー組成物全体にフルオロカーボンポリマーを分散させてエラストマーシールを形成させ、シールが高められた耐化学薬品性及びシールの表面における低減された摩擦係数を有するようにする

ことを含む、前記方法。

9. エラストマー組成物をカーボンブラック、クレー、二酸化珪素、硫酸バリウム、シリカ、ポリマー系繊維、硬化剤及び可塑剤より成る群から選択される添加剤と混合する工程をさらに含む、請求の範囲第8項記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US94/07558

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(5) : C08K 3/04; C08L 27/12 US CL : Please See Extra Sheet According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
|--|--|---|
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 524/495, 496, 492, 462, 445, 520, 545, 546, 423; 525/199, 200; 425/500 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) APS: Perfluoroelastomer, graphite, fluorocarbon particles | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X --- Y | US, A, 4,503,171 (STEWART) 05 March 1985. See column 3, lines 25-35 and line 66 through column 4, line 1; column 2, lines 22-48; column 4, line 37; column 5, lines 5-6 and column 8, lines 3-6. | 1-5 ----- 6 |
| Y | US, A, 4,713,418 (LOGOTHETIS) 16 December 1987. See column 1, line 62- column 2, line 30; column 1, lines 64-66; column 10, lines 1-2 and column 9, line 34. | 10-18 |
| Y | US, A, 4,914,158 (YOSHIMURA) 03 April 1990. See column 1, line 60 through column 2, line 16; column 2, line 50 through column 3, line 3; column 3, line 40 and column 6, lines 30-50. | 10-15, 18, 20 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be part of particular relevance "E" earlier document published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 31 AUGUST 1994 | | Date of mailing of the international search report 13 DEC 1994 |
| Name and mailing address of the ISA/US Commissioner of Patents and Trademarks Box PCT Washington, D.C. 20231 Facsimile No. (703) 305-3230 | | Authorized officer <i>Paul Michl</i> PAUL MICHL Telephone No. (703) 308-2351 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l application No.
PCT/US94/07558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:
US CL :

524/495, 496, 492, 462, 445, 520, 545, 546, 423; 525/199, 200; 425/500

フロントページの続き

| | | | | | |
|--------------------------|-------|---------|--------------|-------|---|
| (51)Int.Cl. [°] | 識別記号 | 弁内整理番号 | F I | | |
| C 0 8 K 3/36 | | | C 0 8 K 3/36 | | |
| 9/02 | K J P | 9167-4J | 9/02 | K J P | |
| // C 0 9 K 3/10 | | 9356-4H | C 0 9 K 3/10 | | M |

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES, FI, G B, GE, HU, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, S E, SK, TJ, TT, UA, UZ, VN